



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1544847** **A1**

(51) 5 C 25 D 15/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

ВВЕДЕНИЕ
ПАТЕНТНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

- (21) 4383954/31-02
(22) 08.12.87
(46) 23.02.90. Бюл. № 7
(71) Институт химии и химической технологии АН ЛитССР
(72) Д.-Б.К.Раманаускене, В.В.Медялене, Г.-К.К.Кунятис и О.С.Эйхер-Лорка
(53) 621.357.7:669.248 (088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР № 478873, кл. С 25 D 3/18, 1972.
Патент ФРГ № 3313871, кл. С 25 D 15/00, 1984.
(54) КОМПЛЕКСНАЯ ДОБАВКА В КИСЛЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И СПЛАВА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ
(57) Изобретение относится к гальваностегии, в частности, к получению композиционных покрытий на основе никеля и его сплавов с кобальтом, и мо-

жет быть использовано в различных областях техники, где требуется нанесение износостойких покрытий. Цель изобретения - повышение твердости покрытий. Процесс нанесения покрытий ведут в электролитах никелирования, содержащих в качестве органической добавки, г/л: метилцеллюлоза 0,15-2,0 и бетаин 2(4-пиридил)-этансульфокислоты общей формулы $C_2H_4SO_3-C_5H_4N-C_2H_3R^1R^2$, где R^1 -H или -OH; R^2 -OH, -CH₂OH, -COOH, -CH₂N(CH₂CH₂O₃)₃Cl. Введение указанной добавки в электролит повышает седиментационную устойчивость микропорошка в растворе, повышает количество дисперсной фазы в покрытии и соответственно твердость. Кроме того, она способствует сохранению качества толстослойных покрытий.
1 табл.

Изобретение относится к гальваностегии, в частности к нанесению композиционных электрохимических покрытий, и может найти применение в автомобильной, инструментальной, машиностроительной и других отраслях промышленности, где необходимы твердые и износостойкие защитно-декоративные покрытия.

Цель изобретения - повышение твердости композиционных покрытий.

Покрытие получают в электролитах, содержащих комплексную добавку в виде метилцеллюлозы и бетаин 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты. Процесс получения КЭП проводят при плотности тока 5-8 А/дм² и температуре 45-50°C.

Совместное использование бетаин 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты и метилцеллюлозы способствует получению хорошего качества толстослойных КЭП с высокими микротвердостью (700-850 кгс/мм²) и содержанием неметаллических микропорошков (6-20 об.%), включая предельные концентрации вводимых добавок. Добавка оказывает двойной эффект: не только повышает твердость КЭП, стимулирует соосаждение порошков с металлом, но и способствует получению качественных толстослойных покрытий. Она модифицирует поверхностные свойства порошка и влияет на зернистость структуры металла, поэтому получают твердые покрытия с высоким содер-

(19) **SU** (11) **1544847** **A1**

жанием порошка. Добавка также повышает седиментационную устойчивость порошка в электролит.

Пример 1. 20,92 г 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты и 4 г гидроксида натрия растворяют в 100 мл воды, прибавляют 8,04 г этиленхлоргидрина и кипятят с обратным холодильником в течение 16 ч. Затем раствор выпаривают в вакууме, сухой остаток растворяют в 100 мл холодной концентрированной HCl. Нерастворившийся хлорид натрия отфильтровывают через стеклянный фильтр, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из смеси этанола с водой (3:1). Получают 18,77 г продукта, выход 81,2%, т.пл. $\sim 218^\circ\text{C}$ (разл.).

Вычислено, %: С 46,74; Н 5,66; S 13,86.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$.

Найдено, %: С 46,89, 46,76; Н 5,66; 5,83; S 13,89; 13,66.

Пример 2. Аналогично из 10,46 г 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты, 2 г гидроксида натрия в 50 мл воды и 5,52 г α -монохлоргидрина глицирина получают 12,13 г продукта, выход 92,9%, перекристаллизовывают из смеси этанола с водой (2:1); т.пл. $\sim 239^\circ\text{C}$ (разл.).

Вычислено, %: С 45,96; Н 5,78; S 12,27.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}$.

Найдено, мас. %: С 45,63; 45,60; Н 5,88; 5,71; S 13,02; 11,69.

Пример 3. К раствору 9,36 г 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты в 50 мл воды прибавляют 3,6 г акриловой кислоты и 0,1 мл триэтиламина. Полученную реакционную смесь кипятят в течение 16 ч, затем выпаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из этилового спирта. Получают 9,9 г продукта, выход 76,4%, т.пл. $\sim 254^\circ\text{C}$ (разл.).

Вычислено, %: С 46,32; Н 5,05; S 12,36.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$.

Найдено, %: С 46,03; 46,37; Н 5,12; 5,03; S 12,03; 12,45.

Пример 4. 10,46 г натриевой соли 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты растворяют в 50 мл воды, прибавляют несколько капель спиртового раствора фенолфталеина и 4,63 г эпихлоргидрина. Интенсивно перемешивают при комнатной температуре и при появлении красно-

фиолетовой окраски постепенно прибавляют разбавленную ($\sim 2\text{N}$) соляную кислоту. Прибавление кислоты ведут с такой скоростью, чтобы реакционная смесь не приобретала интенсивной окраски. Когда реакция замедляется, температуру поднимают до $40-50^\circ\text{C}$. После окончания реакции прибавляют 7,46 г триэтанолamina и кипятят с обратным холодильником в течение 16 ч. Затем воду упаривают досуха с роторным испарителем и остаток экстрагируют кипящим этиловым спиртом (3x200 мл). Образовавшиеся при охлаждении кристаллы отфильтровывают и сушат в вакуумэкситаторе. Получают 15,75 г, выход 73,4%, перекристаллизовывают из этилового спирта.

Вычислено, %: N 6,53.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{S}$.

Найдено, %: N 6,92; 7,10.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК- и УФ-спектров. Метилцеллюлоза выпускается промышленностью. Добавку в электролит вводят следующим образом.

Вначале готовят сернокислый или сульфаминовокислый электролит никелирования или электролит для осаждения сплава Ni-CO известного состава (примеры приведены в таблице). Проводят его очистку активированным углем и селективную очистку. В отдельной емкости взвешивают требуемое количество микропорошка, который смешивают с небольшим количеством очищенного электролита. В полученную кашеобразную массу вводят необходимое количество раствора метилцеллюлозы и бетаина 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты, хорошо перемешивают и после 20-минутного перерыва данную смесь переносят в ванну, содержащую нужное количество электролита. Перемешивание электролита - суспензии, осуществляют сжатым воздухом.

Используют промышленные микропорошки: карбид кремния зеленый (КЗ) дисперсностью М5 (основная фракция 3-5 мкм), электрокорунд белый ЭБ МЗ (основная фракция 1-3 мкм), электрокорунд М10, нитрид бора β (эльбор) МЗ. Размер частиц применяемого микропорошка не должен превышать 20 мкм, его концентрация в электролите может быть 50-300 г/л.

Конкретные примеры, иллюстрирующие использование добавки, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, добавка имеет возможность получить КЭП с разными неметаллическими микропорошками: карбидами, оксидами, нитридами и борм. Добавка может быть использована для получения самосмазывающихся композиционных покрытий. Например, с микропорошком графита получают качественные покрытия, содержащие 12 об.% включений.

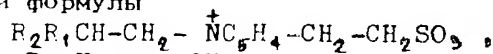
Анализ приведенных примеров показывает, что концентрацию бетанна 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты можно увеличить до 1,5 г/л (пример 12) без ущерба на качество получаемого КЭП. Полученные покрытия имеют высокий процент включений и высокую микротвердость (соответственно 20,8 об.% и 890 кгс/мм²). Однако повышение концентрации добавки свыше указанного предела может привести к растрескиванию КЭП. Предельная концентрация метилцеллюлозы ограничивается тем, что высокие ее количества отрицательно влияют на соосаждение порошка (пример 11), хотя при этом образуется самая стабильная суспензия.

При введении бетанна 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты меньше 0,25 г/л

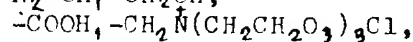
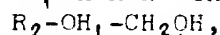
получаются КЭП, микротвердость которых невысокая. Таким образом, для получения твердых КЭП концентрацию добавки необходимо поддерживать в интервале 0,3-1,2 г/л. Широкий интервал рабочих концентраций добавки - важное свойство электролита при получении толстых слоев.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Комплексная добавка в кислые электролиты для получения композиционных покрытий на основе никеля и сплава никель-кобальт, содержащая азотсодержащее гетероциклическое соединение, отличающаяся тем, что, с целью повышения твердости покрытий, она дополнительно содержит метилцеллюлозу, а в качестве азотсодержащего гетероциклического соединения бетанн 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты общей формулы



где R₁ - H или -OH;



при следующем соотношении компонентов, г/л:

| | |
|--|----------|
| Метилцеллюлоза | 0,15-2,0 |
| Бетанн 2-(4-пиридил)-этансульфокислота | 0,3-1,5 |

Состав электролита, г/л, режим осаждения и свойства КЭП

| | 1 (Базовый) | 2 (Известный) | 3 | 4 | 5 Пример | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|----------------|------------------|------|------|-------------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|
| Сернистый никель (гидрат) | 300 | 300 | 300 | 300 | 240 | 240 | 300 | 300 | 240 | 400 | 300 | 320 | 320 |
| Сульфанилмонокислый никель | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Хлористый никель (гидрат) | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 40 | 40 | 40 | 25 | 45 | 45 | 40 |
| Сернистый кобальт (гидрат) | - | - | - | - | - | - | - | -25 | - | - | - | - | - |
| Борная кислота | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Карбид кремния КЗ М5 | 100 | 100 | 100 | 150 | - | - | - | - | 100 | - | 200 | 300 | 150 |
| Электрокорунд ЗБ М10 | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - | - | - | - |
| Электрокорунд ЗБ М3 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 100 | - | - | - |
| Нитрид бора Б(14 мкм) | - | - | - | - | 75 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Эльбор М3 | - | - | - | - | - | 50 | - | - | - | - | - | - | - |
| Аморфный бор | - | - | - | - | - | - | - | 50 | - | - | - | - | - |
| Метилловый фиолетовый | - | 0,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Бетанн 2-(4-пиридил)-этансульфокислоты | - | - | 0,4 | 0,8 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 1,0 | 0,7 | 1,5 | 0,6 |
| Метилцеллюлоза | - | - | 0,3 | 0,4 | 1,2 | 0,5 | 0,15 | 0,4 | 0,8 | 0,6 | 2,5 | 0,5 | 2,0 |
| Плотность катодного тока, А/дм ² | 5 | 5 | 5 | 6 | 7 | 4 | 5 | 7 | 8 | 7 | 5 | 5 | 5 |
| pH электролита | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3,6 | 3,6 | 4 |
| Температура электролита, °C | 45 | 45 | 45 | 45 | 45 | 50 | 50 | 50 | 45 | 50 | 45 | 45 | 45 |
| Толщина покрытия, мкм | 50 | 50 | 50 | 150 | 50 | 50 | 250 | 50 | 50 | 50 | 50 | 100 | 50 |
| Содержание включений микропорошка, об.% | 1,5 | 13,2 | 15,0 | 12,7 | 6,3 | 10,5 | 13,7 | 16,0 | 13,0 | 13,5 | 2,8 | 20,8 | 4,5 |

Продолжение таблицы

| Состав электролита, г/л, режим осаждения и свойства КЭП | Пример | | | | | | | | | | | | |
|---|---------------------|-----------------------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|-----|------|------|
| | 1 (Казо- вый) | 2 (Нале- стный) | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| Микротвердость кгс/мм ² | 280 | 630 | 570 | 725 | 580 | 800 | 760 | 490 | 700 | 690 | 680 | 890 | 690 |
| Устойчивость суспензии (время седиментации 3 см), мин | 16 | 9 | 21 | 41 | 13 | 31 | 19 | 16 | 30 | 125 | 350 | 127 | 250 |
| Внутреннее напряжение, кгс/см ² | 790 | 1420 | 1160 | 1040 | 1125 | 1200 | 1050 | 660 | 1150 | 450 | 980 | 1520 | 1400 |
| Пластичность, % | 4,2 | >1 | 4,2 | 7,7 | 7,7 | 12 | 4,2 | 2,4 | 4,2 | 4,2 | 7,7 | 2,4 | 2,5 |

Примечание: Выход по току во всех случаях составляет 94-98%; скорость осаждения при 5 А/дм² порядка 1 мкм/мин; рассеивающая способность по методу Херифля-Влима 24-26%; покрытия могут наноситься толщиной 1000 мкм и более.

Редактор Н.Яцола Составитель В.Игнатъев Корректор А.Обручар
 Техред Л.Олийных
 Заказ 473 Тираж 544 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
 Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101